

## JP61109744

Publication Title:

PRODUCTION OF 3-ALKENYLCATECHOL

Abstract:

Abstract of JP61109744

**PURPOSE:**To produce the titled compound useful as an intermediate of carbofuran insecticide, without producing by-product, in high yield, by hydrolyzing a 2-alkenyl-6-halophenol in an aqueous solution of caustic alkali in the presence of a catalyst at a temperature within a specific range. **CONSTITUTION:**The titled compound is produced by hydrolyzing 2-alkenyl-6- halophenol in an aqueous solution of a caustic alkali in the presence of a copper compound as a catalyst under pressure at 140-170 deg.C, preferably 150-160 deg.C. The reaction pressure is usually 4-17kg/cm<sup>2</sup>. The reaction is carried out continuously or batchwise using a reactor furnished with stirrer. Since the copper compound used as the catalyst is precipitated as a fine powder of metallic copper and is liable to deposit to the reactor, it is preferable to line the inner wall of the reactor with a fluorine resin such as tetrafluoroethylene-ethylene copolymer resin to prevent the deposition of the metallic copper. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-109744

⑤Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④公開 昭和61年(1986)5月28日  
 C 07 C 39/19 7457-4H  
 37/02 7457-4H  
 // B 01 J 23/72 7059-4G  
 27/055 7059-4G  
 27/122 7059-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭発明の名称 3-アルケニルカテコールの製造法

⑯特 願 昭59-229865

⑰出 願 昭59(1984)10月31日

⑱発 明 者 田 村 光 彦 北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑲発 明 者 勝 俣 晴 雄 北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

⑳発 明 者 玉 井 哲 也 北九州市八幡西区大字藤田2447番地の1 三菱化成工業株式会社黒崎工場内

㉑出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明 細 書

## 1 発明の名称

3-アルケニルカテコールの製造法

## 2 特許請求の範囲

- (1) 2-アルケニル-6-ハロフェノールを苛性アルカリ水溶液中で銅化合物を触媒として加水分解することにより3-アルケニルカテコールを製造する方法において、<sup>加圧下</sup>140〜170℃の温度で反応を行なうことを特徴とする3-アルケニルカテコールの製造法。

- (2) 触媒として用いる銅化合物の量が2-アルケニル-6-ハロフェノール1モルに対し銅として0.05〜0.3グラム原子となる量であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の3-アルケニルカテコールの製造法。

## 3 発明の詳細な説明

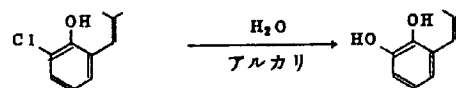
## 〔技術分野〕

本発明は3-アルケニルカテコール(以下、JACTと云う)の製造法に関するものであり、

詳しくは、2-アルケニル-6-ハロフェノール(以下、2ACPと云う)を銅化合物を触媒として加水分解しJACTを製造する方法の改良に関するものである。JACT例えば3-イソブテニルカテコールは殺虫剤カルボフランの合成中間体として有用である。

## 〔従来の技術〕

JACT、例えば、3-イソブテニルカテコールの製法として、従来、2-イソブテニル-6-クロルフェノールを塩化銅-銅触媒の存在下、苛性ソーダ水溶液中で加水分解する方法が知られている。(特開昭58-174339号参照)



一般にこの種のクロルフェノール類の加水分解反応は反応速度の面から通常、200℃付近あるいはそれ以上の温度で実施されるが、上記の公開公報においても、180℃の温度でかつ

3.5 時間もの長時間反応が行なわれている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記の公知法を追試した場合には、目的とする 3-イソブチルカテコールの収率が低く、また、構造不明のタール状副生物が多量、生成する結果となる。そのため、反応混合物より目的生成物の結晶を回収する際に、タール状副生物が付着するなど反応混合物の処理が面倒であった。

本発明者等は上記実情に鑑み、2-イソブチル-6-クロルフェノールなどの 2ACP を加水分解して対応する 3ACT を製造する際に、タール状副生物の生成を抑制し、高収率で 3ACT を得る方法につき種々検討した結果、多量の銅触媒を使用し、ある特定範囲の温度において加水分解反応を行なうことにより本発明の目的が達成されることを見出し本発明を完成した。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、本発明の要旨は、3-アルケニル-

二銅、硫酸第一銅などが挙げられ、なかでも、酸化銅が好ましい。これら銅化合物の使用量は通常、2ACP / モルに対して Cu として、0.005 ~ 1 グラム原子、好ましくは 0.05 ~ 0.3 グラム原子である。

一方、苛性アルカリとしては通常、苛性ソーダ又は苛性カリであり、その使用量は例えば、2ACP に対して 2 ~ 8 モル倍、好ましくは 2 ~ 4 モル倍である。苛性アルカリ水溶液の濃度は通常、0.5 ~ 5 重量% であり、また、この水溶液の使用量は通常、2ACP に対して 5 ~ 100 重量倍である。本発明では必要に応じて、銅化合物以外の助触媒又は界面活性剤などの添加剤を併用しても差し支えない。

本発明では加水分解の温度を 140 ~ 170 °C、好ましくは 150 ~ 160 °C に保持することを必須の要件とするものである。この温度が前記範囲よりも高い場合には、タール状副生物の生成が著しく多くなり反応混合物の処理が面倒になるばかりか、目的とする 3ACT の収率

<sup>6-ハロ</sup>フェノールを苛性アルカリ水溶液中で銅化合物を触媒として加水分解することにより 3-アルケニルカテコールを製造する方法において、加圧下、140 ~ 170 °C の温度で反応を行なうことを特徴とする 3-アルケニルカテコールの製造法に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明では 2ACP を加水分解し対応する 3ACT を製造するものであるが、2ACP としては通常、アルケニル基の炭素数が 2 ~ 6 のものであり、例えば、2-ブチル-6-クロルフェノール、2-イソブチル-6-クロルフェノール、2-(2-メチル-1-ブチル)-6-クロルフェノール、2-(2-エチル-1-ブチル)-6-クロルフェノールなどが挙げられる。

本発明で対象となる 2ACP の加水分解反応は苛性アルカリ水溶液中で銅化合物を触媒として行なうものである。銅化合物としては通常、酸化第一銅、酸化第二銅、塩化第一銅、塩化第

逆も低く、<sup>逆</sup>に、前記範囲よりも低い場合には、反応速度が遅く効率的に 3ACT を得ることができない。

本発明の反応は反応混合物が液相を保持し得る加圧下で実施されるが、通常、反応圧力は 4 ~ 17 kg/cm<sup>2</sup> である。また、反応時間は通常、0.5 ~ 5 時間程度である。

本発明の反応は連続式でも、回分式でも実施することができるが、反応器としては、通常の攪拌槽タイプのものが使用され、連続式の場合には、例えば、2 ~ 5 槽の複数の反応器を用いることができる。また、本発明の反応においては、反応途中で触媒として用いた銅化合物が金属銅の微粒子として析出し、これが反応器に付着する傾向があるが、これを防止するため本発明の反応では、反応装置として、反応混合物と接する内壁面を例えば、ジフルオロエチレン樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合樹脂又はテトラフル

オロエチレンーエチレン共重合樹脂などのフッ素樹脂で構成したものをを用いるのが特に望ましい。

反応終了後の混合物は通常、常圧まで降圧した後、析出している銅金属の微粒子を濾過により分離する。そして、濾液は例えば、pH 4以下にすることにより、J A C Tを含む結晶又はオイル層を形成させ、次いで、これを分離した後、必要に応じて、再結晶又は蒸留することにより、目的とするJ A C Tを回収することができる。

#### [ 実施例 ]

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1～2及び比較例1～2

攪拌機、加熱用ジャケット、原料供給管、反応混合物抜出管（オーバーフロー管）及び温度計保護管を有する内容積1Lのオートクレーブを3つ直列に連結し、しかも、反応装置の内壁

ル状副生物の付着<sup>着</sup>状態を観察した結果も併せて示す。

第 1 表

施	温 度 (℃)	圧 力 (kg/cm <sup>2</sup> )	滞留時間 (分)	転換率 (%)	選択率 (%)	タール状 副生物の 付着状態
実施例1	160	10	60	85	70	殆んどなし
2	170	10	45	82	72	・
比較例1	180	14	30	86	61	少量粘着あり
2	200	20	15	81	45	・

#### [ 発明の効果 ]

本発明によれば、2 A C Pを銅触媒を用いて加水分解してJ A C Tを製造する際に、特定範囲の反応温度を選択することにより、2 A C Pの転換率が高く、しかも、J A C Tの選択率も高い結果となる。そのため、高収率で目的とするJ A C Tが得られるばかりか、タール状副生物の生成量が大幅に減少するので、反応混合物の処理が簡単となると言う利点も有する。

を全てテトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニル共重合樹脂でコーティングした反応装置を用いて反応を実施した。

反応は第1の反応器の原料供給管より、2-イソブ<sup>テ</sup>ニル-6-クロルフェノールと酸化第一銅を含有する4重量%苛性ソーダ水溶液（NaOH/2ACP = 2.2モル比、Cu<sub>2</sub>O/2ACP = 0.1モル比）をポンプにて連続的に供給し、一方、第3の反応器より反応混合物を抜き出しながら24時間、連続反応を行なつた。なお、反応温度及び圧力は第1表に示す値とし、また、滞留時間は2 A C Pの転換率が約85%前後となるように、第1表に示す時間に調節した。

反応終了後の混合物は次いで、析出している金属銅の微粒子を濾過した後、濾液を高速液体クロマトグラフィーで分析することにより、2-イソブテニル-6-クロルフェノールの転換率及び目的生成物である3-イソブテニルカテコールの選択率を求め第1表に示す結果を得た。

また、上記濾過におけるフィルターへのター